

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

WATAVA et al
B81C
703-205-8000
171-8294
March 8, 2002
20f2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 4月 6日

出願番号
Application Number:

特願2001-109182

出願人
Applicant(s):

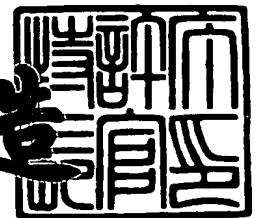
信越化学工業株式会社



2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3076054

【書類名】 特許願

【整理番号】 13184

【提出日】 平成13年 4月 6日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C23C 4/10

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
 武生工場内

 【氏名】 前田 孝雄

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
 磁性材料研究所内

 【氏名】 塚谷 敏彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103595

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003207

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶射用粒子、および該溶射用粒子を用いた溶射部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高密度が 1.0 g/cm^3 以上、アスペクト比が 2 以下、細孔半径 $1 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の球形であることを特徴とする希土類含有化合物溶射用粒子。

【請求項 2】 粒度分布における 90 vol % の粒径 D_{90} が $50 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、粒度分布における 50 vol % の粒径 D_{50} とフィッシャー径との比が 5 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類含有化合物溶射用粒子。

【請求項 3】 粒度分布における 10 vol % の粒径 D_{10} が $10 \mu\text{m}$ 以上、分散指数が 0.6 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の希土類含有化合物溶射用粒子。

【請求項 4】 基材と、この基材表面に請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の希土類含有化合物溶射用粒子を溶射してなる被膜と、を備えることを特徴とする溶射部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属、セラミックス等の基材表面にプラズマ溶射等を用いて希土類含有化合物溶射被膜を形成した際に、平滑かつ緻密で、膜への付着粒子が少なく、しかも高純度の溶射被膜を形成できる希土類含有化合物溶射用粒子、および該溶射用粒子を用いた溶射部材に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来から、金属、セラミックス等に金属酸化物を溶射することにより被膜を形成し、耐熱性、耐磨耗性、耐食性を付与することが行なわれている。形成された被膜の性状は、溶射条件にも影響されるが、溶射用粒子の粉体特性にも影響される。

このような溶射被膜を形成するための溶射用粒子として、(1)原料を電気炉で溶融し、冷却凝固後、粉碎機で微粉化し、その後分級することにより粒度調整を行って得られる溶融粉碎粉、(2)原料を焼結後、粉碎機で微粉化し、その後分級することにより粒度調整を行って得られる焼結粉碎粉、(3)原料粉末を有機バインダーに加えてスラリー化し、噴霧乾燥型造粒機を用いて造粒後、焼成し、場合によっては分級することにより粒度調整を行って得られる造粒粉、等が挙げられる。ここで、上記(1)～(3)の粉体製造の原料は、コストや、目的とする溶射被膜の性状により適宜選択され、開発されている。

【 0 0 0 3 】

ところで、近年、半導体製造におけるプラズマプロセスにおいて、ハロゲン系腐食ガス中でのウェハー処理部材として、そのプラズマ耐性の高さから希土類含有化合物が開発されつつある。

このような半導体製造装置の部材に溶射被膜が使用される場合、被膜に求められる特性としては、①主要構成元素以外の不純物元素が少ないこと、②パーティクルが少なく被膜の表面が滑らかで、凹凸が少ないこと、すなわち、ウェハー処理中の発塵を抑制することを意味している、の2つが挙げられる。かかる要求を満たすためには、溶射条件に加え、溶射用粒子の粉体特性をどのようにコントロールするかが重要となってくる。

【 0 0 0 4 】

一方、溶射用粒子の特性としては、①溶射時のプラズマ炎またはフレイム炎まで材料が安定、かつ、定量的に供給できること、②溶射時に(プラズマ炎またはフレイム炎中で)粒子が完全に溶融すること、③高純度であること、が要求され、これら各特性は、十数項目からなる粉体物性値および元素分析値で定量的に表現される。

【 0 0 0 5 】

ところで、上記溶射用粒子は搬送チューブ等の細い流路を介して溶射ガンまで供給されることから、安定的かつ定量的に供給を行えるか否かは、溶射用粒子の粉体物性中、流動性にかなり影響されることとなる。

しかしながら、上記(1)、(2)の方法で得られる溶融粉碎粉や、焼結粉碎

粉は、形状が不定形であるため、溶射した膜の凹凸が大きくなるという欠点があった。しかも、溶融粉碎粉は、構成元素以外の不純物含有量が高いという欠点があり、焼結粉碎粉は、粉碎工程において不純物が混入しやすいという欠点があった。

【 0 0 0 6 】

これら各粉碎粉の問題点を解決するものとして、上記（３）の方法で得られる造粒粉、すなわち、球形または球に近い形状であるため流動性が良いという特徴を有する造粒粉、が開発されてきている。しかも、この造粒粉は、使用する原料中の不純物を低減することで、比較的純粋な造粒粉を容易に製造できるという特徴をも有している。

しかしながら、原料粉体によっては、造粒した場合に球形からかけ離れた形状の造粒粉が得られたり、造粒粉の周囲に原料粉体が付着するという問題が生じることもあり、特に粒子径を小さくした場合に、流動性の低下を招くという問題も生じていた。

さらに、その溶射粉を用いて溶射した膜中または該膜表面に造粒されなかった微粒子が溶融せずに付着し、半導体製造装置等に使用した場合、発塵が多く、高性能なウェハー処理ができないという問題があった。

【 0 0 0 7 】

一方、金属酸化物等からなる溶射用粒子を溶射する場合、発塵がなく、しかも、密着強度に優れた溶射被膜を形成するためには、溶射時にフレイム炎またはプラズマ炎中で溶射用粒子を完全に溶融させるとともに、溶射原料の供給を精密にコントロールする必要がある。

特に、希土類含有化合物を用いる場合には、融点が高いため、完全に溶融させるためには平均粒径の小さい溶射用粒子を用いることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、噴霧型造粒機を用いた造粒粉の場合、平均粒径の小さい粒子だけを製造することは難しく、比較的粒径の大きな粒子も生じてしまうという問題があった。このような平均粒径の大きな粒子は、重量が大きいため、プラズマ炎中に供給されても完全には溶融せず、未溶融粒子のまま溶射被膜中に取り込まれ、被膜に凹凸を発生させる原因の１つとなっていた。しかも、バインダーに

含まれる炭素分が完全に蒸発せずに、溶射膜に黒点として残留する場合もあった。

上記問題点を解決するため、原料の粒子径を小さくして表面の凹凸を抑制しようとする、パーティクルの発生があるとともに、流動性が低下し、精密な定量供給ができなくなり、結果として表面凹凸ができたり、膜の緻密さが低下してしまうという問題があった。さらに、造粒されずに表面に付着する粒子が、溶射時にプラズマ炎中に入り込まずに未溶融となり、溶射被膜中、または該膜表面に付着するという問題もあった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、高融点の希土類含有化合物を用いても滑らかで緻密な溶射被膜を形成できるとともに、パーティクルの発生がない純度の高い希土類含有化合物溶射用粒子、および該粒子を基材表面に溶射してなる微粉付着のない平滑な溶射部材を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、希土類含有化合物溶射用粒子において、嵩密度、累積細孔容積およびアスペクト比を所定の値に制御し、かつ球形とすること、さらに必要に応じて粒度分布をシャープに制御することで、パーティクルの発生がなく、しかも流動性がよく、緻密かつ高強度であり、溶射時に崩壊せずに完全に溶解する可能性があることを見いだすとともに、当該溶射用粒子を溶射してなる被膜が、従来の溶射被膜に比べて微粉の付着がなく、平滑で高純度になり、密着性および耐食性に優れることを見だし、本発明を完成した。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、

1. 嵩密度が 1.0 g/cm^3 以上、アスペクト比が 2 以下、細孔半径 $1 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の球形であることを特徴とする希土類含有化合物溶射用粒子、
2. 粒度分布における 90 vol % の粒径 D_{90} が $50 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、

粒度分布における 5 0 v o l % の粒径 D 5 0 とフィッシャー径との比が 5 以下であることを特徴とする 1 の希土類含有化合物溶射用粒子、

3. 粒度分布における 1 0 v o l % の粒径 D 1 0 が $10\ \mu\text{m}$ 以上、分散指数が 0 . 6 以下であることを特徴とする 1 または 2 の希土類含有化合物溶射用粒子、

4. 基材と、この基材表面に請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の希土類含有化合物溶射用粒子を溶射してなる被膜と、を備えることを特徴とする溶射部材を提供する。

【 0 0 1 2 】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る希土類含有化合物溶射用粒子は、嵩密度が $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上、アスペクト比が 2 以下、細孔半径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $0.5\ \text{cm}^3/\text{g}$ 未満の球形であることを特徴とする。

本発明における希土類含有化合物としては、希土類を含む酸化物、ハロゲン化物（フッ化物、フッ化オキサイド、塩化物）等が挙げられるが、特に焼結して用いる点から、酸化物を用いることが好ましい。以下、酸化物について説明するが、他の化合物に関しても同様である。

ここで、希土類含有酸化物としては、イットリウム（Y）を含む 3 A 族の希土類元素のうちから 1 種以上を用いることができるが、Y、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、および Lu から選ばれる 1 種または 2 種以上の重希土類含有酸化物を用いることが好ましい。

なお、上記希土類含有酸化物と Al、Si、Zr、In 等から選ばれる 1 種以上の金属との複合酸化物を用いてもよい。

【 0 0 1 3 】

上記嵩密度が $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、粒子が緻密ではないために強度が弱くなりがちであり、溶射時に崩壊する虞が高い。より好ましい嵩密度は、 $1.2 \sim 2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。

また累積細孔容積が $0.5\ \text{cm}^3/\text{g}$ 以上であると、粒子表面の凹凸が大きくなり、滑らかな粒子が得られない。すなわち、粒子径を小さくしても比較的高い流動性を有する粒子とするためには、細孔半径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積を 0

、 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満とする必要がある。

さらに、細孔半径 $1 \mu\text{m}$ 以下の領域において、累積細孔容積を $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下とすることが好ましく、このようにすることで、粒子の流動性をより一層向上させることができる。

【0014】

本発明の希土類含有化合物溶射用粒子は、球形を有するものであり、具体的には、アスペクト比が2以下の粒子である。なお、アスペクト比とは、粒子の長径と短径との比、すなわち、長径/短径で表され、形状が球に近いか否かを表す指標となるものである。

上記アスペクト比が2を超えると、形状が不定形、針状、鱗片状等の球形からかけ離れたものとなり、流動性が悪化することとなる。この場合、アスペクト比の下限値は、特に限定されないが、1により近いものが好ましい。

なお、本発明における球形とは、アスペクト比が2以下の粒子の形状を示したものであり、球形または球形に近い形状をも含む概念である。

【0015】

また、上記希土類含有化合物溶射用粒子の平均粒径は、特に限定されないが、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 35 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。ここで、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 未満であると、プラズマ炎中に入る前にまたは入らずに飛散したり、溶射時のプラズマ炎等の中で蒸発、飛散する虞があり、その分だけロスが生じる虞がある。一方、平均粒径が $40 \mu\text{m}$ を超えると、溶射時のプラズマ炎等の中で完全に熔融されずに溶け残り、それが未融着粉となって、密着強度の低下を招く虞がある。

なお、上記平均粒径とは、レーザー回折法で測定した粒度分布のD50の値である。

【0016】

本発明の希土類含有化合物溶射用粒子は、以上の各物性値を有するのに加え、粒度分布における90vol%の粒径D90が $50 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、粒度分布における50vol%の粒径D50とフィッシャー径との比が5以下であることが好ましい。

ここで、90 vol %の粒径D90が50 μ mを超えると、プラズマ炎中で完全に溶融せず、未溶融着粉を生じ、溶射被膜中に炭素成分が残留し、被膜の汚染が発生する虞があると同時に、表面に凹凸が発生する虞がある。

【0017】

また、粒度分布における50 vol %の粒径D50とフィッシャー径との比が5を超えると、粗大粒子および微粉が多くなり、精密な定量供給が困難になる虞がある。すなわち、上記値が5以下、より好ましくは1~3であれば、粗大粒子および微粉が少ないものと判断される。また、表面に形成された細孔が小さくても、D50とフィッシャー径との比が小さくなるため、定量供給が可能となり、さらに、粒子径が小さくても精密な定量供給が可能となる。その結果、当該溶射用粒子を用いることで、滑らかで緻密な溶射被膜を形成することが可能となる。

なお、フィッシャー径とは、Fisher subsieve sizerで測定した値である。

【0018】

上記フィッシャー径は、粉体中にガスを通過させたときのガスの差圧から算出した値であるので、粉体の平均粒径、粒度分布、粒子の表面状態等に影響される。このため、平均粒径が大きい場合、粒度分布がシャープな場合、および／または表面が滑らかな場合等では、フィッシャー径は大きく算出される。

したがって、平均粒径D50との比(D50/フィッシャー径)を算出した場合に、その比が小さいほど、粒度分布がシャープ、または粒子表面が滑らかであるということがいえる。特に、粒度分布が同等であれば、粒子の表面が滑らかであるという特徴があると判断される。

【0019】

以上において、粒度分布における10 vol %の粒径D10が10 μ m以上、分散指数が0.6以下であることが好ましい。

すなわち、D10を10 μ m以上、分散指数を0.6以下にすることで、パーティクルの発生を抑制できるとともに、粒度分布をシャープにすることができる。また、粒子の流動性が向上し、粉体供給時にノズル内での閉塞を防止することができる。

なお、分散指数は、以下の式により求めることができる。

$$\text{分散指数} = (D90 - D10) / (D90 + D10)$$

さらに、粒子の流動性を一層向上させるということを考慮すると、分散指数を 0.1 ~ 0.5 に制御するとともに、粒子の安息角を 44° 以下に制御することが好ましい。

【0020】

また、希土類含有化合物溶射用粒子の比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

ここで、比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、未焼結となって粒子が崩れやすくなり、発塵の原因となる虞がある。

【0021】

また、上記希土類含有化合物溶射用粒子は、当該溶射用粒子を溶射してなる被膜を高純度にし、有色斑点の発生を防止するとともに、当該被膜を有する溶射部材に十分な耐食性を付与することを考慮すると、鉄族元素 (Fe, Ni, Co 等)、アルカリ金属元素 (Na, K 等)、およびアルカリ土類金属元素 (Mg, Ca 等) が酸化物換算でそれぞれ 5 ppm 以下であることが好ましい。これらの各金属元素の量は、少なければ少ないほど好ましいものであるが、通常、その下限値は 0.1 ppm 程度である。

なお、鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素の測定は、上記希土類含有化合物溶射用粒子を酸分解した後、ICP 分光分析 (誘導結合高周波プラズマ分光分析) で測定したものである。

【0022】

さらに、炭素が 100 ppm 以下であることが好ましい。炭素を 100 ppm 以下に抑制することで、残留炭素により溶射膜中の粒子の結合が弱くなることを防止でき、その結果、発塵を低減することが可能となる。したがって、バインダーを用いて造粒する場合においても、できる限り炭素残留のない焼結をし、原料との炭化物を発生させないようにするのが好適である。

【0023】

ところで、多結晶粒子においては、粒子を構成する単結晶粒子の粒径が大きい

ほど緻密であると考えられる。このような粒子を構成する単結晶粒子の粒径を結晶子といい、上記希土類含有化合物溶射用粒子において、当該結晶子が25nm以上であることが好ましく、より好ましくは50nm以上である。結晶子が25nm未満の場合、単結晶粒子の粒径が小さい多結晶粒子であるため、緻密とはいえない場合が多いと考えられる。

なお、結晶子はX線回折のw i l s o n法から求めた値である。このw i l s o n法では、単結晶粒子の粒径がどれだけ大きくても、上記結晶子は0～100nmの範囲になる。

【0024】

以上において、特に希土類含有酸化物溶射用粒子は、例えば、次のようにして得ることができる。

一次粒子の平均粒径が0.01～5 μ m、好ましくは0.01～1 μ mの希土類含有酸化物を水、アルコール等にバインダーとともに添加してスラリーを調製し、これを転動型造粒機、噴霧型造粒機、圧縮造粒機、流動造粒機等で造粒し、乾燥した後大気中で1,200～1,800℃、好ましくは1,500～1,700℃で1～10時間焼成し、粒度分布における粒径D90が50 μ m以下、かつ、D50とフィッシャー径との比が5以下、嵩密度が1.0g/cm³以上、累積細孔容積が0.5cm³/g未満、アスペクト比が2以下の球形を有する流動性に優れた希土類含有酸化物溶射用粒子を得る。

【0025】

上記バインダーとしては、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、メチルセルロース（MC）等のセルロース類、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができ、これらを希土類含有酸化物に対し、0.1～5重量%添加することとなる。

【0026】

以上説明したように、本発明に係る希土類含有化合物溶射用粒子は、球形であるとともに、微粒子で構成され、パーティクルが少なく、しかも、粒子表面の凹

凸が少なく滑らかである。したがって、流動性に優れているため、溶射ノズルの閉塞を生じることなく精密な定量供給が可能となる。その結果、当該溶射用粒子を溶射して得られる被膜を滑らか、かつ、緻密で、付着粒子の少ないものにできる。

【 0 0 2 7 】

本発明に係る溶射部材は、基材と、この基材表面に上述の希土類含有化合物溶射用粒子を溶射してなる被膜と、を備えることを特徴とする。

ここで、基材としては、特に限定はなく、金属、合金、セラミックス、ガラス等を用いることができ、具体的には、Al、Ni、Cr、Zn、Zr、およびこれらの合金、アルミナ、窒化アルミ、窒化珪素、炭化珪素、石英ガラス、ジルコニア等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

上記基材表面の被膜の厚さは50～500 μm が好ましく、より好ましくは150～300 μm である。被膜の厚さが50 μm 未満であると、当該被膜を有する溶射部材を耐食性部材として使用する場合、わずかの腐食で交換する必要性が生じる虞がある。一方、被膜の厚さが500 μm を超えると、厚すぎて被膜内部での剥離が生じやすくなる虞がある。

また、被膜の表面粗さが60 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは40 μm 以下である。表面粗さが60 μm を超えると、溶射部材の使用時における発塵の原因となる虞があるとともに、プラズマ接触面積が大きくなるため、耐食性が悪くなる虞があり、腐食の進行によりパーティクルが発生する虞がある。

すなわち、被膜の表面粗さを60 μm 以下とすることで、良好な耐食性が得られるとともに、膜表面に付着したパーティクルが少なくなる。したがって、腐食性ガス（ハロゲン系ガスプラズマ等）雰囲気下においても腐食が起こりにくく、当該溶射部材を耐食性部材として好適に使用することができるとともに、上記希土類含有化合物溶射用粒子を用いることで、被膜表面に未溶融付着物粒子が10個以下/100 μm^2 という発塵の少ない部材が得られることとなる。

【 0 0 2 9 】

本発明の溶射部材は、基材表面に、上述の希土類含有化合物溶射用粒子をプラ

ズマ溶射または減圧プラズマ溶射等にて被膜を形成することで得ることができる。ここで、プラズマガスとしては、特に限定されるものではなく、窒素／水素、アルゴン／水素、アルゴン／ヘリウム、アルゴン／窒素等を用いることができる。

なお、溶射条件等については、特に限定はなく、基材、希土類含有化合物溶射用粒子等の具体的材質、得られる溶射部材の用途等に応じて適宜設定すればよい。

【0030】

本発明の溶射部材においても、被膜中の鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素が酸化物換算でそれぞれ5ppm以下であることが好ましいが、これは上述した各金属元素が酸化物換算でそれぞれ5ppm以下の希土類含有化合物溶射用粒子を用いて被膜を形成することで達成できる。

すなわち、鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素がそれぞれ酸化物換算で5ppm以上混入している溶射用粒子を用いて被膜を形成した場合、被膜には溶射用粒子に混入しているだけの鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素がそのまま混入することになるため、半導体製造装置用に使用するとウェハ不良の問題を生じる。

【0031】

以上に説明したように、本発明に係る溶射部材は、表面粗さが60 μ m以下であり、かつ、鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素が酸化物換算でそれぞれ5ppm以下という高純度の被膜を有するとともに、滑らかで緻密な被膜を有するものである。

したがって、プラズマエッチング時に発生するパーティクルが少なく、処理ウェハーへの不純物の混入を抑制することができるため、当該溶射部材を高純度であることが要求される装置にも問題なく使用することができる。具体的には、液晶製造装置用部材および半導体製造装置用部材等として好適に使用することができる。

【0032】

【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 3 】

〔実施例 1〕

P V A (ポリビニルアルコール) 1 5 g を溶かした純水 1 2 リットルに、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ で Fe_2O_3 が 0.5 ppm 以下の酸化イットリウム 8 k g を分散させてスラリーを調製し、噴霧型造粒機でこのスラリーを噴霧乾燥させ球状造粒粉を作製した。

さらに、得られた造粒粉を大気中 1, 6 0 0 °C で 2 時間焼成し、球状溶射用粒子を得た。

【 0 0 3 4 】

上記製造工程によって得られた溶射用粒子の粒径を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は $45 \mu\text{m}$ であった。嵩密度は 1.86 g/cm^3 、B E T 法で測定した比表面積は $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔半径 $1 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積は $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。また、平均粒径 D_{50} とフィッシャー径との比は 2. 2 5、アスペクト比は 1. 0 1 であった。

得られた溶射用粒子を酸分解して I C P 分光分析 (誘導結合高周波プラズマ分光分析) で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は 1 ppm 、 CaO は 2 ppm であり、原子吸光による Na_2O は 5 ppm 、炭素濃度は 70 ppm であった。なお、累積細孔容積は、ユアサアイオニクス製、水銀圧入式オートスキャン 3 3 型で測定した。

【 0 0 3 5 】

さらに、上記溶射用粒子をアルゴン/水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚 $190 \mu\text{m}$ の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。得られた被膜の滑らかさを表す指標である表面粗さを測定したところ、 R_{max} (J I S B 0 6 0 1 に準拠) は $48 \mu\text{m}$ であった。

また、得られた溶射被膜の緻密さを調べる目的で、被膜の相対密度を測定した。相対密度は、溶射した被膜を希塩酸中に浸漬して基板から剥離し、アルキメデス法によって測定した。その結果、相対密度は 9 2 % であった。

【 0 0 3 6 】

〔実施例 2〕

CMC（カルボキシメチルセルロース）15 g を溶かした純水 16 リットルに、平均粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ で Fe_2O_3 が 0.5 ppm 以下の酸化イットルビウム 4 kg を分散させてスラリーを調製し、噴霧型造粒機でこのスラリーを噴霧乾燥させ球状造粒粉を作製した。さらに、この造粒粉を大気中 $1,500^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成し、球状溶射用粒子を得た。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は $36 \mu\text{m}$ 、高密度は 2.2 g/cm^3 、BET 法による比表面積 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔半径 $1 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 D_{50} とフィッシャー径との比は 2.05、アスペクト比は 1.02 であった。

得られた溶射用粒子を酸分解して ICP 分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は 1 ppm 、 CaO は 3 ppm であり、原子吸光による Na_2O は 4 ppm 、炭素濃度は 60 ppm であった。

【 0 0 3 7 】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン／水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚 $210 \mu\text{m}$ の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。この溶射被膜の表面粗さを測定したところ R_{max} にて $39 \mu\text{m}$ であった。

また、得られた溶射膜の緻密さを調べる目的で、実施例 1 と同様にして膜の相対密度を測定した。その結果、相対密度は 90 % であった。

【 0 0 3 8 】

〔実施例 3〕

PEO（ポリエチレンオキサイド）30 g を溶かした純水 18 リットルに平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ で Fe_2O_3 が 0.5 ppm 以下の酸化イットリウム 2 kg を分散させてスラリーを調製し、噴霧型造粒機でこのスラリーを噴霧乾燥させ球状造粒粉を作製した。さらに、この造粒粉を大気中 $1,650^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成し、球

状溶射用粒子を得た。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は $28\mu\text{m}$ 、嵩密度は $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET法による比表面積 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔半径 $1\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 D_{50} とフィッシャー径との比は2.13、アスペクト比は1.01であった。

得られた溶射用粒子を酸分解してICP分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は3ppm、 CaO は3ppmであり、原子吸光による Na_2O は4ppm、炭素濃度は60ppmであった。

【0039】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン／水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚 $200\mu\text{m}$ の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。この溶射被膜の表面粗さを測定したところ R_{max} にて $26\mu\text{m}$ であった。

また、得られた溶射膜の緻密さを調べる目的で、実施例1と同様にして膜の相対密度を測定した。その結果、相対密度は91%であった。

【0040】

〔実施例4〕

PVA（ポリビニルアルコール）15gを溶かした純水12リットルに、平均粒子径 $1.1\mu\text{m}$ で Fe_2O_3 が0.5ppm以下の酸化イットリウム8kgを分散させてスラリーを調製し、噴霧型造粒機でこのスラリーを噴霧乾燥させ球状造粒粉を作製した。さらに、この造粒粉を大気中 $1,600^\circ\text{C}$ で2時間焼成し、その後分級機にて微粉を取り除き、球状溶射用粒子とした。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は $39\mu\text{m}$ 、 D_{10} は $23\mu\text{m}$ 、分散指数は0.25、アスペクト比は1.02、嵩密度は $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、細孔半径 $1\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.19\text{cm}^3/\text{g}$ 、安息角は 38° であった。

得られた溶射用粒子を酸分解してICP分光分析（誘導結合高周波プラズマ分

光分析)で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は1ppm、 CaO は2ppmであり、原子吸光による Na_2O は5ppm、炭素濃度は70ppmであった。

【0041】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン/水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚190 μm の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。

得られた溶射部材の表面を電子顕微鏡にて観察し、100 μm 四方のエリアの中に存在する5 μm 以下の未溶融付着粒子を数えたところ、5個であった。

【0042】

【実施例5】

PEO(ポリエチレンオキサイド)15gを溶かした純水16リットルに平均粒子径0.4 μm で Fe_2O_3 が0.5ppm以下の酸化イットルビウム4kgを分散させてスラリーを調製し、噴霧型造粒機でこのスラリーを噴霧乾燥させ球状造粒粉を作製した。さらに、この造粒粉を大気中1,500℃で2時間焼成し、その後分級機にて微粉を取り除き、球状溶射用粒子を得た。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は37 μm 、 D_{10} は16 μm 、分散指数は0.40、アスペクト比は1.01、嵩密度は1.8 g/cm^3 、細孔半径1 μm 以下の累積細孔容積0.04 cm^3/g 、安息角は40°であった。

得られた溶射用粒子を酸分解してICP分光分析(誘導結合高周波プラズマ分光分析)で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は1ppm、 CaO は3ppmであり、原子吸光による Na_2O は4ppm、炭素濃度は70ppmであった。

【0043】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン/水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚210 μm の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。

得られた溶射部材の表面を電子顕微鏡にて観察し、100 μm 四方のエリアの

中に存在する $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の未溶融付着粒子を数えたところ、3 個であった。

【0044】

〔実施例 6〕

MC（メチルセルロース）15 g を溶かした純水 18 リットルに、平均粒子径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ で Fe_2O_3 が 0.5 ppm 以下の酸化イットリウム 2 kg を分散させてスラリーを調製し、噴霧型造粒機でこのスラリーを噴霧乾燥させ球状造粒粉を作製した。さらに、この造粒粉を大気中 1,500℃ で 2 時間焼成し、その後分級機にて微粉を取り除き、球状溶射用粒子を得た。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は $34\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{10} は $16\text{ }\mu\text{m}$ 、分散指数は 0.36、アスペクト比は 1.01、嵩密度は 2.2 g/cm^3 、細孔半径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.03\text{ cm}^3/\text{g}$ 、安息角は 42° であった。

得られた溶射用粒子を酸分解して ICP 分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は 3 ppm、 CaO は 3 ppm であり、原子吸光による Na_2O は 4 ppm、炭素濃度は 50 ppm であった。

【0045】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン／水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚 $200\text{ }\mu\text{m}$ の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。

得られた溶射部材の表面を電子顕微鏡にて観察し、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 四方のエリアの中に存在する $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の未溶融付着粒子を数えたところ、2 個であった。

【0046】

〔実施例 7〕

PVA（ポリビニルアルコール）15 g を溶かした純水 18 リットルに、平均粒子径 $4\text{ }\mu\text{m}$ のイットリウムアルミニウムガーネット 2 kg を分散させてスラリーを調製し、造粒機でこのスラリーを造粒、乾燥後、電気炉中 1,500℃ で 2 時間焼成し、その後分級機にて微粉を取り除き、球状溶射用粒子とした。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で

測定したところ、D90は $36\mu\text{m}$ 、D10は $15\mu\text{m}$ 、分散指数は0.41、アスペクト比は1.06、嵩密度は $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、細孔半径 $1\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

得られた溶射用粒子を酸分解してICP分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は4ppm、 CaO は4ppmであり、原子吸光による Na_2O は5ppm、炭素濃度は65ppmであった。

【0047】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン／水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚 $203\mu\text{m}$ の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。

得られた溶射部材の表面を電子顕微鏡にて観察し、 $100\mu\text{m}$ 四方のエリアの中に存在する $5\mu\text{m}$ 以下の未溶融付着粒子を数えたところ、2個であった。

【0048】

【実施例8】

PVA（ポリビニルアルコール）15gを溶かした純水18リットルに、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のイッテルビウムシリケート2kgを分散させてスラリーを調製し、造粒機でこのスラリーを造粒、乾燥後、電気炉中1,500℃で2時間焼成し、その後分級機にて微粉を取り除き、球状溶射用粒子とした。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、D90は $33\mu\text{m}$ 、D10は $14\mu\text{m}$ 、分散指数は0.40、アスペクト比は1.1、嵩密度は $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、細孔半径 $1\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

得られた溶射用粒子を酸分解してICP分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は3ppm、 CaO は5ppmであり、原子吸光による Na_2O は4ppm、炭素濃度は72ppmであった。

【0049】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン／水素で減圧プラズマ溶射して、アルミ

ニウム合金基板上に膜厚 $194\ \mu\text{m}$ の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。

得られた溶射部材の表面を電子顕微鏡にて観察し、 $100\ \mu\text{m}$ 四方のエリアの中に存在する $5\ \mu\text{m}$ 以下の未溶融付着粒子を数えたところ、3 個であった。

【0050】

〔比較例 1〕

PVA（ポリビニルアルコール） $15\ \text{g}$ を溶かした純水 $12\ \text{リットル}$ に、平均粒子径 $1.1\ \mu\text{m}$ で Fe_2O_3 が $0.5\ \text{ppm}$ 以下の酸化イットリウム $8\ \text{kg}$ を分散させてスラリーを調製し、噴霧型造粒機でこのスラリーを噴霧乾燥させ球状造粒粉を作製した。さらに、この造粒粉を大気中 $1,600^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成し、球状溶射用粒子とした。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は $56\ \mu\text{m}$ 、高密度は $1.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、BET 法による比表面積 $1.4\ \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔半径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.55\ \text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 D_{50} とフィッシャー径との比は 6.93 、アスペクト比は 1.1 であった。

得られた溶射用粒子を酸分解して ICP 分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は $3\ \text{ppm}$ 、 CaO は $2\ \text{ppm}$ であり、原子吸光による Na_2O は $5\ \text{ppm}$ 、炭素濃度は $80\ \text{ppm}$ であった。

【0051】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン／水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚 $195\ \mu\text{m}$ の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。この溶射被膜の表面粗さを測定したところ R_{max} にて $66\ \mu\text{m}$ であった。

また、得られた溶射膜の緻密さを調べる目的で、実施例 1 と同様にして膜の相対密度を測定した。その結果、相対密度は $84\ \%$ であった。

【0052】

〔比較例 2〕

平均粒子径 $4\ \mu\text{m}$ の酸化イットリウム $3\ \text{kg}$ を溶融固化し、その後粉碎、分級して溶射用粒子を作製した。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は $74\ \mu\text{m}$ 、嵩密度は $2.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、BET 法による比表面積 $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔半径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.01\ \text{cm}^3/\text{g}$ 以下、平均粒径 D_{50} とフィッシャー径との比は 3.05 、アスペクト比は 2.6 であった。

得られた溶射用粒子を酸分解して ICP 分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は $55\ \text{ppm}$ 、 CaO は $40\ \text{ppm}$ であり、原子吸光による Na_2O は $10\ \text{ppm}$ 、炭素濃度は $92\ \text{ppm}$ であった。

【0053】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン／水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に膜厚 $190\ \mu\text{m}$ の被膜を形成した。溶射中、ノズルの閉塞はなかった。この溶射被膜の表面粗さを測定したところ R_{max} にて $69\ \mu\text{m}$ であった。

また、得られた溶射膜の緻密さを調べる目的で、実施例 1 と同様にして膜の相対密度を測定した。その結果、相対密度は 91% であった。

【0054】

〔比較例 3〕

PVA（ポリビニルアルコール） $50\ \text{g}$ を溶かした純水 18 リットルに、平均粒子径 $1.5\ \mu\text{m}$ で Fe_2O_3 が $0.5\ \text{ppm}$ 以下の酸化イッテルビウム $2\ \text{kg}$ を分散させてスラリーを調製し、噴霧型造粒機でこのスラリーを噴霧乾燥させ球状造粒粉を作製した。さらに、この造粒粉を大気中 $1,100^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成し、球状溶射用粒子とした。

上記製造工程によって得られた溶射用粒子を、レーザー回折式の粒度測定器で測定したところ、 D_{90} は $30\ \mu\text{m}$ 、嵩密度は $1.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、BET 法による比表面積 $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔半径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 $0.58\ \text{cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 D_{50} とフィッシャー径との比は 5.14 、アスペクト比は 1.5

であった。

得られた溶射用粒子を酸分解して I C P 分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で不純物濃度を測定したところ、 Fe_2O_3 は 3 p p m、 CaO は 2 p p m であり、原子吸光による Na_2O は 5 p p m、炭素濃度は 1 3 0 p p m であった。

【 0 0 5 5 】

さらに、上記溶射用粒子を、アルゴン／水素で減圧プラズマ溶射して、アルミニウム合金基板上に被膜を形成しようとしたところ、ノズルが閉塞し、粉体供給ができなかった。

【 0 0 5 6 】

上記実施例 1 ～ 3 で得られた希土類含有酸化物溶射用粒子は、全て粒度分布における D_{90} が $50 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、 D_{50} とフィッシャー径との比が 5 以下であるとともに、嵩密度が 1.0 g/cm^3 以上、細孔半径 $1 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満、アスペクト比が 2 以下の球形であり、しかも、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O がそれぞれ 5 p p m 以下と不純物の少ないものである。

したがって、高純度の溶射被膜を形成することができるとともに、得られた被膜表面が滑らかで緻密であるので、溶射膜が剥がれにくい。その結果、半導体製造プロセス中に発生するパーティクルを抑制することができ、高純度が必要される用途、例えば、液晶製造装置用部材および半導体製造装置用部材として好適に使用することができる。

さらに、表面粗さも $60 \mu\text{m}$ 以下と小さく、腐食性ガス雰囲気（例えばハロゲン系ガスプラズマ）に対する耐食性部材としても好適に使用することができる。

【 0 0 5 7 】

また、実施例 4 ～ 8 で得られた希土類含有酸化物溶射用粒子は、小粒子径であっても精密な定量供給を可能とする粒子であり、細孔半径が $1 \mu\text{m}$ 以下の領域において累積細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満、アスペクト比が 2 以下、嵩密度が 1.0 g/cm^3 以上、粒度分布における D_{10} が $10 \mu\text{m}$ 以上、 D_{90} が $50 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、分散指数が 0.6 以下であり、しかも、 Fe_2O_3 、 CaO 、

Na_2O がそれぞれ5 p p m以下と不純物の少ない高純度のものである。

【0058】

したがって、該溶射用粒子を用いた被膜を高純度にすることができ、さらに、被膜表面の $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の未溶融付着粒子の数が $100\text{ }\mu\text{m}$ 四方中にて10個以下であるので、半導体製造プロセス中に発生するパーティクルを抑制でき、高純度が必要とされる用途、例えば、液晶製造装置用部材および半導体製造装置用部材として好適に使用することができる。

また、表面粗さも小さく、腐食性ガス雰囲気（例えばハロゲン系ガスプラズマ）に対する耐食性部材としても好適に使用することができる。

【0059】

これに対して、比較例1の溶射用粒子はD90が $56\text{ }\mu\text{m}$ と大きく、しかも、平均粒径D50とフィッシャー径との比は6.93であることから、得られた溶射被膜の表面粗さが大きくなるため、半導体製造プロセス時のパーティクルの発生を抑制できない。

比較例2の溶射用粒子は、平均粒径D50とフィッシャー径との比が3.05と小さく、得られた被膜の相対密度が大きい、溶射用粒子に混入しているだけの鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素が存在していて、半導体製造プロセス等を使用した場合、シリコンウェハーを汚染し、工程不良の原因となるため、半導体製造装置等の高純度を要求される用途には使用できない。

また、表面粗さも $69\text{ }\mu\text{m}$ と粗く、半導体製造プロセス中にてパーティクルの発生原因となり、このパーティクルもシリコンウェハー汚染の原因となり好ましくない。

比較例3の造粒粉はD90が $30\text{ }\mu\text{m}$ と小さく、D50とフィッシャー径との比が5.14と大きいため、溶射機での定量供給ができていないことがわかる。

【0060】

【発明の効果】

以上に述べたように、本発明の希土類含有化合物溶射用粒子は、嵩密度が 1.0 g/cm^3 以上、アスペクト比が2以下、細孔半径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の球形である。したがって、流動性に優れ、溶射ノズル

の閉塞を生じることなく精密な定量供給が可能となる。その結果、当該溶射用粒子を溶射して得られる被膜を滑らかで緻密なものにできる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高融点の希土類含有化合物を用いても滑らかで緻密な溶射被膜を形成できるとともに、純度の高い希土類含有化合物溶射用粒子を提供すること。

【解決手段】 嵩密度が 1.0 g/cm^3 以上、アスペクト比が 2 以下、細孔半径 $1 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満、の球形である希土類含有化合物溶射用粒子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社